МАШИНОСТРОЕНИЕ И МАШИНОВЕДЕНИЕ

MACHINE BUILDING AND MACHINE SCIENCE



УДК 620.193.1:621.165.51 10.23947/1992-5980-2017-17-2-56-69

К проблеме водородного охрупчивания стали при каплеударной эрозии*

О. В. Кудряков[1], В. Н. Варавка[2], В. А. Ирха[3], И. В. Моисеева[4]**

[1, 2, 4]Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация

[3]Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М. И. Платова, г. Новочеркасск, Российская Федерация

To problem of hydrogen embrittlement of steel at droplet impingement erosion ***

O. V. Kudryakov[1], V. N. Varavka[2], V. A. Irkha[3], I. V. Moiseeva[4]**

[1, 2, 4]Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation

[3]Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russian Federation

Введение. Работа посвящена проблеме насыщения водородом поверхностного слоя стальных изделий при их высокоскоростных соударениях с воднокапельным потоком. В ряде публикаций высказывалась гипотеза о диссоциации молекул воды при высокоскоростных капельных соударениях. Некоторые экспериментальные данные говорили в пользу этой гипотезы. Следствием такой диссоциации является водородное охрупчивание поверхностного слоя металла. Целью работы являлась расчетно-экспериментальная проверка указанного механизма эрозионного разрушения стальной поверхности.

Материалы и методы. Для расчетно-аналитических оценок рассмотрены энергетические уравнения различных путей диссоциации молекул воды. Использованы уравнения Тэйта и Ван-дер-Ваальса с учетом изменения фазовых состояний воды при соударении. Экспериментальные данные получены на основе спектрального анализа с использованием видимого монохроматического (качественный анализ) и инфракрасного (количественный анализ) излучений.

Результаты исследования. Предложен усовершенствованный расчетный аппарат для определения энергетического уровня диссоциации молекул воды и выделения свободного водорода с учетом сжимаемости воды при реально достижимых скоростях соударений. Представлены также результаты спектральных исследований пузырьковых треков, формирующихся на экспериментальных стальных образцах при стендовых эрозионных испытаниях. Спектральный анализ показал, что треки составлены из пузырьков воздуха. Свободный водород в них не обнаружен.

Обсуждение и заключения. Полученные в работе расчетно-экспериментальные данные не дают оснований для подтверждения гипотезы о диссоциации водорода при воднокапельных соударениях со стальной поверхностью в диапазоне скоростей соударения 200–600 м/с. Поэтому механизм водородного охрупчивания, по-видимому, должен быть исключен из числа аддитивных компонентов каплеударного эрозионного износа.

Introduction. The work is devoted to the problem of the hydrogen saturation of steel parts skin at their high-speed impacts with a water-drop flow. A hypothesis of the water molecules dissociation at high-speed drop impacts was suggested in a number of papers. This hypothesis was confirmed by some experimental data. The effect of this dissociation is hydrogen embrittlement of the metal surface layer. The work objective is the calculation and experimental verification of the given mechanism of the erosion destruction of the steel surface.

Materials and Methods. Energy equations of various ways of the water molecules dissociation are considered for the calculation-analytical estimates. The Tate and van der Waals equations are used with allowance for the change in the phase states of water at impact. Experimental data are obtained on the basis of spectral analysis using visible monochromatic (qualitative analysis) and infrared (quantitative analysis) emissions.

Research Results. An improved calculation apparatus is proposed to determine the energy level of the water molecules dissociation and free hydrogen release with account for the compressibility of water at achievable impact speeds. The results of spectral studies of bubble tracks formed on the experimental steel samples under the bench erosion tests are presented. The spectral analysis shows that the tracks are composed of air bubbles. Free hydrogen is not detected in them.

Discussion and Conclusions. The calculated and experimental data obtained in this paper do not give grounds for confirming the hypothesis of hydrogen dissociation under the water-drop impacts with a steel surface in the impact velocity range of 200-600 m / s. Therefore, the mechanism of hydrogen embrittlement, apparently, should be excluded from the number of additive components of the droplet impingement erosive wear.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-08-06181).

**E-mail: kudryakov@mail.ru, varavkavn@gmail.com, v-irx@rambler.ru, irisena@mail.ru

*** The research is done with the financial support from RFFI (grant no. 15-08-06181).

Ключевые слова: каплеударная эрозия, кавитация, диссоциация молекул воды, водородное охрупчивание стали, спектральный анализ.

Keywords: droplet impingement erosion, cavitation, dissociation of water molecules, hydrogen embrittlement of steel, spectrographic analysis.

Введение. В работах [1–3] высказывалась гипотеза о диссоциации молекул воды с образованием атомарного водорода при высокоскоростном соударении капель с металлической поверхностью. Предполагалось, что деградация металлической поверхности при динамическом контакте с воднокапельным потоком имеет водородную составляющую. То есть при высокоскоростном капельном соударении происходит диссоциация молекул воды, насыщение поверхности металла атомарным водородом, который становится источником водородного охрупчивания. Гипотеза основывалась на экспериментальных результатах. Во-первых, речь идет о пузырьковых треках, исходящих от стальных образцов, погруженных в глицерин сразу после стендовых испытаний на каплеударном эрозионном стенде (рис. 1).



Рис. 1. Пузырьковые треки в глицерине после стендовых эрозионных испытаний стальных образцов

Fig. 1. Bubble tracks in glycerine after bench erosion testing of steel samples

Во-вторых, был отмечен специфический характер начальных стадий износа образцов, при котором образование первичных эрозионных кратеров на поверхности металла напоминало механизм водородного охрупчивания (рис. 2).

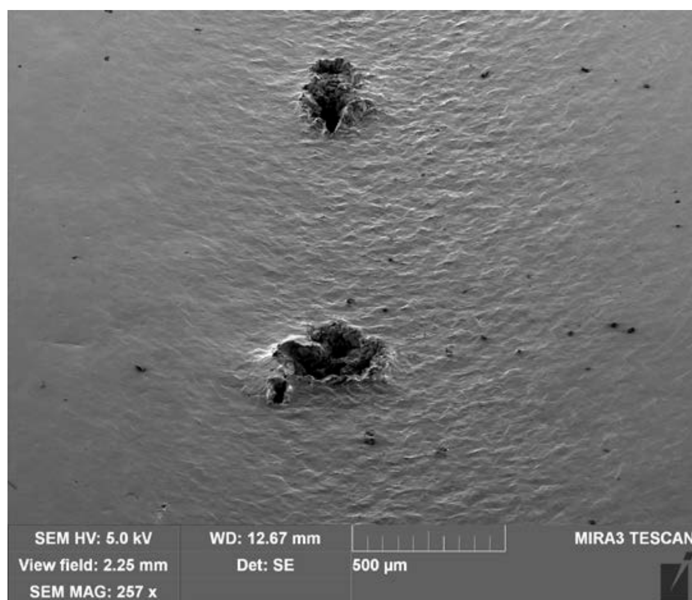


Рис. 2. Первичные эрозионные кратеры на поверхности металла, предположительно водородного происхождения

Fig. 2. Primary erosion craters on metal surface, hypothetically, of hydrogen origin

Гипотеза и тесно с нею связанная проблема деградации стальной поверхности при каплеударной эрозии требовали более глубокого изучения, прежде всего выяснения состава газовых пузырьков, образующих треки. С этой целью была разработана методика отбора газовых проб для исследования химического состава пузырьковых треков (рис. 3).

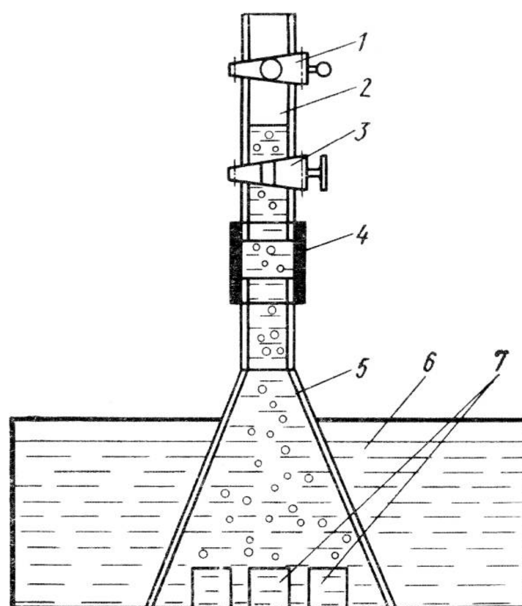


Рис. 3. Схема отбора газа, выделяющегося из образца, по методике В. Я. Матюшенко: 1, 3 — краны; 2 — собранный в микробюретке газ; 4 — резиновая трубка (переходник); 5 — стеклянная воронка; 6 — ванна с глицерином; 7 — стальные образцы [4]

Fig. 3. Scheme of gas extraction from the sample according to V. Ya. Matyushenko's method: 1, 3 - cranes; 2 - gas collected in microburette; 4 - rubber tube (adapter); 5 - glass funnel; 6 - bath with glycerin; 7 - steel samples [4]

Выполненный хроматографический анализ полученных проб показал повышенное содержание водорода. Однако результаты, на которые опиралась рассматриваемая гипотеза, носили пробный качественный характер, не подкреплялись повторяемостью. К тому же из образца выделялся очень малый объем газа. В связи с этим требовалось длительное время для сбора объема газовой пробы, достаточного для достоверности результатов (в частности, для проведения спектрального анализа). Поэтому исследования состава газа необходимо было продолжить с использованием более надежных спектрометрических методов. Прежде чем изложить их результаты, следует остановиться на аналитической части проблемы.

Расчетная модель диссоциации молекул воды при соударениях. Вода является активным компонентом во многих областях техники и технологии. Поэтому к настоящему времени энергетические состояния воды достаточно хорошо изучены. Например, процессы диссоциации и ионизации молекул воды, пара и газов при схлопывании кавитационных пузырьков в ходе ультразвуковой кавитации исследованы экспериментально масс-спектроскопическими методами в работе [5].

При соударении капли с металлической поверхностью молекулы воды получают энергию за счет так называемых ударов первого рода Франка — Герца, в результате которых кинетическая энергия сталкивающихся частиц превращается в энергию возбуждения или приводит к ионизации. Уровень энергетических затрат, необходимых для диссоциации и ионизации воды, может быть определен в виде потенциалов появления ионных фрагментов при диссоциации молекул воды E_{ap} и минимальных энергий осуществления элементарных каналов диссоциации воды E_{Dmin} (табл. 1).

Таблица 1
Table 1

Наиболее вероятные элементарные процессы диссоциации молекулы воды и минимальная энергия для их реализации [5–7]

Most probable elementary processes of water molecule dissociation and minimum energy for their implementation [5-7]

№ реакции	Каналы диссоциации молекул воды с образованием различных ионов	Энергия E_{Dmin}	
		эВ	кДж/моль
1	$H_2O + e^- \rightarrow OH + H^-$	4,47	434,12
2	$H_2O + e^- \rightarrow 2H + O^-$	7,32	706,38
3	$H_2O \rightarrow H_2O^+ + e^-$	12,6	1215,9
4	$H_2O + e^- \rightarrow H + H^+ + O^-$	17,6	1698,4
5	$H_2O \rightarrow H_2 + O^+ + e^-$	18,6	1794,9
6	$H_2O \rightarrow H + OH^+ + e^-$	18,7	1804,55
7	$H_2O \rightarrow OH + H^+ + e^-$	18,72	1806,48
8	$H_2O \rightarrow H_2^+ + O + e^-$	20,5	1978,25

При энергетической активации воды (облучение, ультразвук, гидроудар и т. д.) пороговые значения энергии, необходимой для появления первых ионов, улавливаемых масс-спектрометром высокой чувствительности (например, монопольным прибором МХ730А [6]), составляют:
ионы: H_2O^+…… OH^+…… H^+…… O^+…… H^-…… O^-…… H_2^+
E_{ap}, эВ: 12,6 …… 18,12 … 16,95 … 19,0 … 5,6 …... 23,7 … 20,7
E_{ap}, кДж/моль: 1216 …… 1749 …. 1636 … 1834 … 540 …. 2287 … 1998.

Низший потенциал образования имеет ион H^-, однако его выход (количество в общей массе) относительно невелик, как и ионов O^- и H_2^+ при энергетической накачке воды. Основными ионами при диссоциации молекул H_2O являются H_2O^+ и OH^+: в процентном соотношении ионов H^+ и O^+ образуется в несколько раз меньше, но на порядок больше, чем H^-, O^-, H_2^+. В связи с этим в отношении данных, представленных в табл. 1, следует сделать ряд замечаний.

1. Реакции 1, 2 и 4 в процессах гидроудара и кавитации являются вторичными.
2. Наиболее вероятна реакция 3, так как относительное количество ионов H_2O^+ превышает сумму всех остальных первичных продуктов расщепления воды [5].
3. Радикал OH образуется главным образом по реакции 7.
4. Образование атомов водорода с наибольшей вероятностью осуществляется по реакции 6.

Таким образом, для осуществления диссоциации молекул воды с выделением атомов или ионов водорода при каплеударной эрозии необходимо достижение уровня энергетической активации в зоне соударения как минимум 500 кДж/моль, а для полноценного насыщения поверхности металла активным водородом — не менее 1800 кДж/моль.

Сделаем оценки уровня энерговыделения в зоне контакта при однократном высокоскоростном капельном соударении.

Кинетика жидкокапельных соударений с гладкой, твердой, плоской поверхностью обычно исследуется с помощью компьютерного моделирования и скоростной видеосъемки. Видео позволяет описать трансформацию формы капли, а объектом моделирования являются внутренние параметры капли — плотность жидкости, давление, кинетическая энергия и другие характеристики. Работы [8–10] характеризуют процессы, происходящие в капле при соударении, как гидродинамическую кавитацию. Моделирование, например, плотности жидкости в капле строится на основе баротропного уравнения Тэйта, связывающего локальное относительное изменение плотности по объему капли $y = \rho/\rho_0$ с давлением P [9]:

$$P = B \cdot (y^{\gamma} - 1) + P_0 . \quad (1)$$

Здесь для воды при температуре 20–60 °С полагают: $B = 3{,}214 \cdot 10^8$ Па; $\gamma = 7$; $P_0 = 10^5$ Па — нормальное давление; $\rho_0 = 10^3$ кг/м^3 — плотность невозмущенной жидкости.

Взаимодействие отраженной ударной волны со свободной поверхностью капли имеет сложный характер. Моделирование этого процесса демонстрирует последовательное образование и схлопывание двух кавитационных полостей [10]: тороидальной и осевой. Гидродинамические удары, сопровождающие схлопывание этих кавитационных полостей, генерируют два пика [9] в периодической функции давления на поверхности контакта капли и мишени $P = f(t)$, представленной на рис. 4 в форме выражения:

$$P = \rho_0 \cdot c_0 \cdot V_0 \cdot \frac{\sin\left(\sqrt{2\pi} \cdot t\right) + \alpha}{\sqrt{2\pi} \cdot \left(t + t^{-1}\right)}. \quad (2)$$

Здесь $c_0 = \sqrt{\frac{B \cdot \gamma}{\rho_0}}$ — скорость звука в жидкости при нормальных условиях, м/с; $t = \omega\tau = \frac{\pi \cdot V_0}{R_0}$ — безразмерное время, максимальное значение (2π) которого соответствует физическому времени τ одного соударения и определяет период $T = 2\pi/\omega$ затухающей функции $P(t)$; $\alpha = 1{,}8$; B и γ — константы из уравнения Тэйта (1).

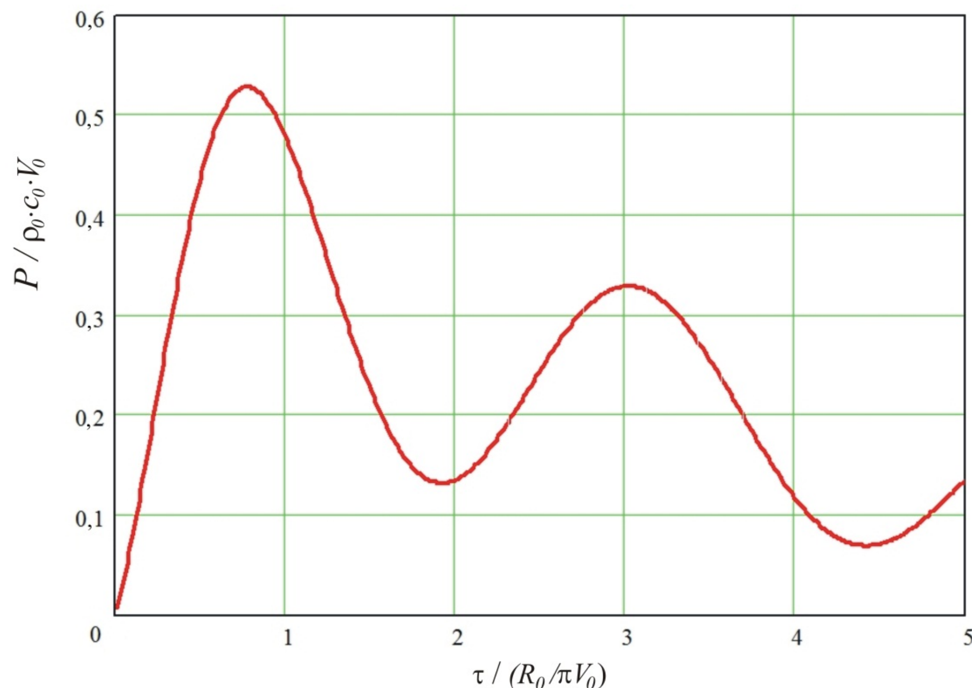


Рис. 4. Изменение давления P на поверхность мишени за период соударения t (относительные единицы)

Fig. 4. Change in pressure P on target surface during impact period t (relative units)

На рис. 4 функция давления выражена в относительных единицах $\rho_0 \cdot c_0 \cdot V_0$, называемых акустическим приближением, поскольку размерность включает скорость звука c_0. Такое приближение используется в большинстве работ, моделирующих удар капли.

Тогда механическая составляющая энергии соударения может быть вычислена:

$$E_m = P_M \cdot \Omega_K, \quad (3)$$

где P_M — максимум давления в функции (2), показанной на рис. 4; Ω_K — объем капли.

Из рис. 4 ясно, что максимальный вклад в механическую составляющую энерговыделения при соударении вносит гидродинамическая кавитация: схлопывание тороидальной кавитационной полости генерирует первый максимум давления на рис. 4 при $t = 0{,}77$, а схлопывание осевой кавитационной полости — второй максимум при $t = 3{,}03$.

Энергия, выделяющаяся при схлопывании кавитационных полостей объемом $\Omega_П$, определяется как:

$$E_K = P_K \cdot \Omega_П. \quad (4)$$

Здесь P_K — вклад кавитационной составляющей в функцию давления (2) вычисляется как разность давлений ближайших максимумов и минимумов в функции $P = f(t)$ выражения (2):

— для схлопывания тороидальной полости $P_{K1} = P_1^{max}|_{t=0,77} — P_1^{min}|_{t=1,91}$;

— для схлопывания осевой полости $P_{K2} = P_2^{max}|_{t=3,03} — P_2^{min}|_{t=4,40}$.

Определение размеров кавитационных полостей представляет собой большие трудности и может быть получено только моделированием. Однако задачей является вычисление уровня энергетической активации соударения. В этой связи следует отметить, что:

— во-первых, размер полости $\Omega_П$ существенно меньше размера капли Ω_K;

— во-вторых, вклад кавитации P_K в функцию давления также меньше максимумов P_M этой функции.

Поэтому выражение (3) даст заведомо большие значения, чем (4). Выражение (3) является более общим, включая в себя выражение (4), поэтому для вычисления уровня энергозатрат будем использовать его. Однако для

сравнения с данными табл. 1 E_m следует вычислять как молярную энергию. В этом случае формулу (3) следует записать:

$$E_M = P_M \cdot \rho_0^{-1} \cdot M_{H2O}\,, \qquad (5)$$

где ρ_0 — плотность невозмущенного эродента (водяной капли); M_{H2O} = 18 г/моль — молярная масса воды.

Прежде чем выполнить энергетические расчеты, учтем, что в процессе соударения давление имеет двойной максимум, что, по-видимому, может влиять на общий уровень энерговыделения в зоне контакта. Результаты вычислений для различных значений параметра соударения V_0 представлены в табл. 2.

Таблица 2

Table 2

Барометрические характеристики энерговыделения при соударениях водяных капель с гладкой плоской металлической поверхностью (расчетные данные)

Barometric characteristics of energy release under impacts of water droplets with smooth flat metal surface (calculated data)

Скорость соударения V_0, м/с	Акустический max давления $P_k = \rho_0 \cdot c_0 \cdot V_0$, МПа	Экстремумы функции гидродинамического давления по формуле (2), МПа				Механическая составляющая энергии соударения по формуле (5), кДж/моль	
		P_{M1}^{max}	P_1^{min}	P_{M2}^{max}	P_2^{min}	E_{M1}	E_{M2}
150	225	118,7	29,6	73,9	15,5	2,14	1,33
250	375	197,9	49,35	123,2	25,9	3,56	2,22
400	600	316,6	79,0	197,1	41,4	5,70	3,55
600	900	474,9	118,4	295,6	62,1	8,55	5,32

В дополнение к полученным данным может быть вычислена термическая составляющая энергии соударения. Ее физический смысл заключается в следующем. Из данных табл. 2 следует, что при исследуемых скоростях соударения давление в зоне контакта достигает уровня 100–500 МПа. Расчеты и моделирование, выполненные в работах [8–10], показывают, что температура в зоне контакта может доходить до 760 К [10]. Эти значения (особенно давление) существенно превышают критические параметры для воды: $P_к$ = 22,12 МПа; $T_к$ = 647,3 К; $V_к = 56{,}3 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль; $\rho_к$ = 320 кг/м^3 [11]. В соответствии с фазовой диаграммой (рис. 5) вода при таких параметрах находится в состоянии сжимаемой или сверхкритической жидкости.

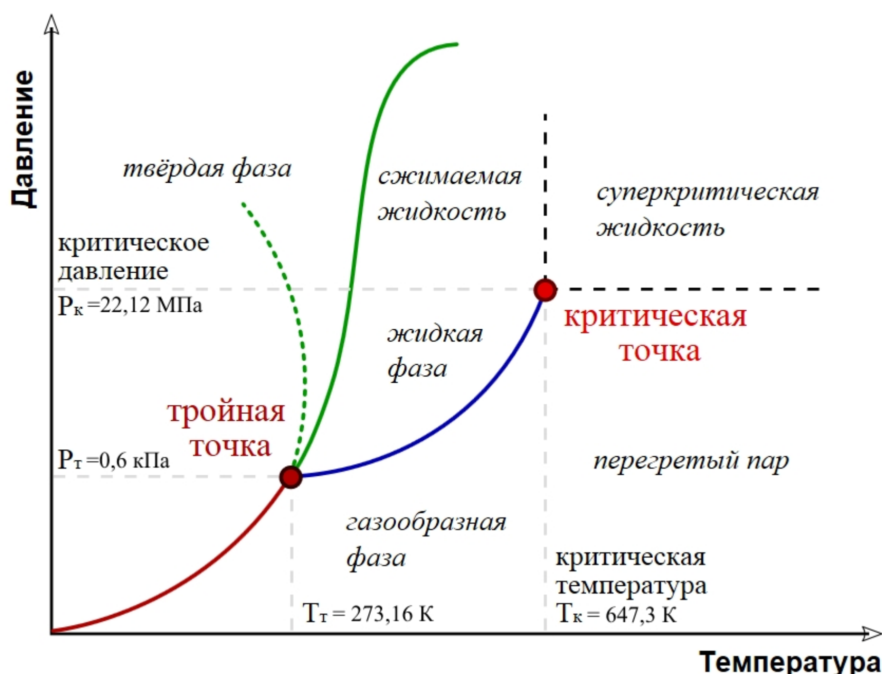


Рис. 5. Фазовая диаграмма воды в координатах $P - T$

Fig. 5. Phase diagram of water in $P - T$ coordinates

Сверхкритическое фазовое состояние воды не определяет его агрегатного состояния, то есть считается, что различие между жидким и газообразным состоянием в этом случае исчезает. В сверхкритическом фазовом состоянии

вода, во-первых, становится сжимаемой. Во-вторых, для ее параметрического P–V–T-описания могут быть использованы газовые термодинамические модели. В частности, наряду с баротропным уравнением Тэйта (6), применяемым для описания свойств реальных газов и жидкостей, может быть использовано уравнение Ван-дер-Ваальса для реальных газов (7). Также следует учитывать фактор сжимаемости Z, определяемый соотношением (8).

$$\frac{V}{V_0} = 1 - C \cdot \ln \frac{B+P}{B+P_0}, \qquad (6)$$

$$(P + \frac{a}{V^2}) \cdot (V - b) = R \cdot T, \qquad (7)$$

$$Z = \frac{P \cdot V_M}{R \cdot T}. \qquad (8)$$

Здесь B и C — константы, определяемые экспериментально; отношение объемов V/V_0 в выражении (6) может быть заменено на обратное отношение плотностей ρ_0/ρ; a = 0,5524 (Н·м^4)/моль^2; b = 30,413·10^{-6} м^3/моль — константы в уравнении Ван-дер-Ваальса, определяемые через критические параметры [11]; V_0 — молярный объем; R = 8,3145 Дж/(К·моль) — универсальная газовая постоянная.

Для расчета термической составляющей энергии соударения уравнение Ван-дер-Ваальса (7) не может быть использовано по следующим причинам. На рис. 6 проиллюстрированы результаты расчета по уравнению Ван-дер-Ваальса.

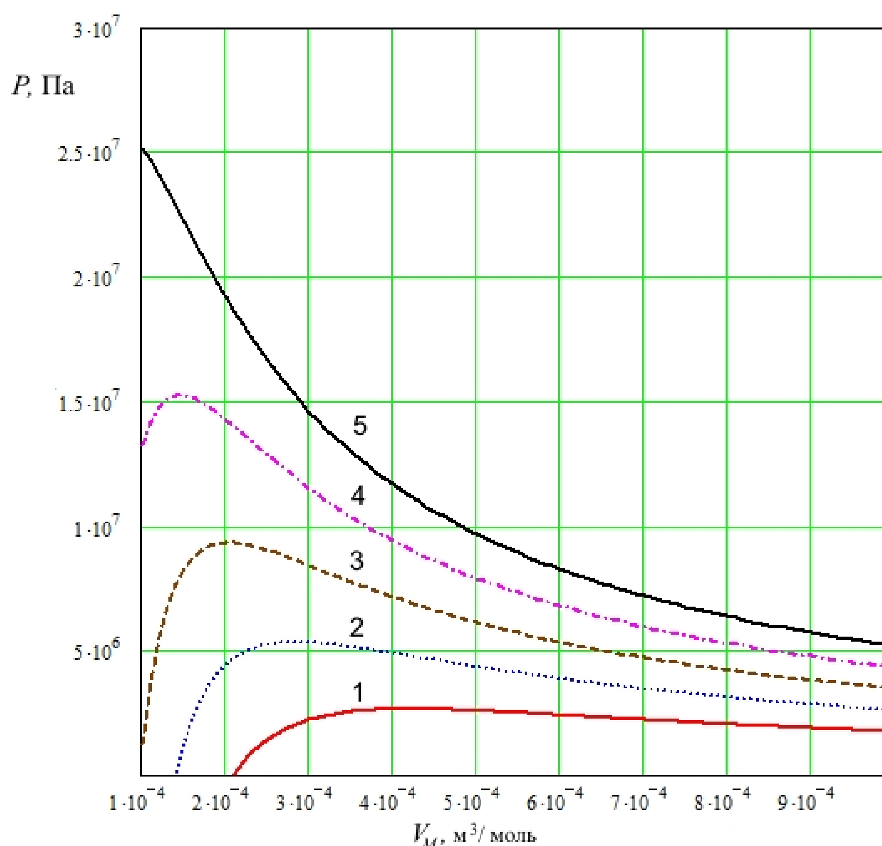


Рис. 6. Расчетные кривые в координатах P—$V_М$, полученные по уравнению Ван-дер-Ваальса для фиксированных значений температуры: 1 — 273 К; 2 — 373 К; 3 — 473 К; 4 — 573 К; 5 — 673 К

Fig. 6. Calculated curves in P—$V_М$ coordinates obtained from van der Waals equation for fixed temperature values: 1 — 273 К; 2 — 373 К; 3 — 473 К; 4 — 573 К; 5 — 673 К

Все кривые на рисунке имеют максимум, который не может быть превышен. Причем для критической температуры $T_к$ = 647,3К этот максимум соответствует критическому давлению $P_к$ = 22,12 МПа (на рис. 6 эта кривая не показана, она должна находиться между кривыми 4 и 5). То есть по уравнению Ван-дер-Ваальса сверхкритическое состояние вещества недостижимо в принципе, а изменение характера зависимости P–V на графиках рис. 6 (появление максимума давления при уменьшении объема) отражает наличие фазового перехода в системе в точке P_{max}. В математической форме возможности уравнения Ван-дер-Ваальса ограничены разностью $V - b$, которая указывает на то, что $V_M > b$, иначе давление становится нулевым или отрицательным. Кроме того, если сравнить эмпирическое значение

$b = 30{,}413\cdot10^{-6}$ м^3/моль, используемое в уравнении Ван-дер-Ваальса, и расчетное $b = 0{,}33\cdot V_к = 18{,}8\cdot10^{-6}$ м^3/моль, то они не совпадают.

Это также может служить косвенным свидетельством того, что в уравнении Ван-дер-Ваальса не учитывается фактор сжимаемости, который в случае соударения капли с поверхностью металла весьма важен.

В отличие от уравнения Ван-дер-Ваальса (7), фактор сжимаемости Z, определяемый соотношением (8), может использоваться для характеристики любого фазового состояния воды [11]. Уравнение Тэйта (6) фактически также характеризует сжимаемость жидкости через соотношение V/V_0. Однако для энергетических расчетов удобнее использовать более простое выражение (8), где произведение $R\cdot T$ задает уровень тепловой энергии идеального газа, а фактор сжимаемости Z корректирует его применительно к реальному газу или к сжимаемой/сверхкритической жидкости.

Выполним оценочные расчеты значений фактора сжимаемости для случая капельных соударений. Величина Z может быть определена в зависимости от приведенных значений температуры $T_r = T/T_к$ и давления $P_r = P/P_к$, то есть $Z = f(T_r;P_r)$. Для капельных соударений по данным исследований [8–10]: $T = 620\ldots760$ К и $P = 120\ldots1150$ МПа, что соответствует $T_r = 0{,}96\ldots1{,}17$ и $P_r = 5{,}5\ldots52$. Вариация значений T_r незначительна, и ее можно принять как $T_r \approx 1$. Из достаточно широкого интервала значений P_r выберем такой, который соответствует условиям проведенных нами стендовых эрозионных испытаний, то есть данным табл. 2: $P_r = 5{,}5\ldots21{,}5$. Для случая $T_r \approx 1$ в соответствии с номограммами, приведенными в источниках [11] или [12], величина Z практически прямо пропорциональна P_r и описывается зависимостью:

$$Z = 0{,}1\cdot P_r + 0{,}25. \qquad (9)$$

Тогда максимально достижимое значение фактора сжимаемости при каплеударной эрозии в условиях стендовых испытаний — $Z = 2{,}4$, а предельный уровень термической составляющей энергии соударения E_T, определяемый соотношением

$$E_T = P\cdot V_M = Z\cdot R\cdot T, \qquad (10)$$

не превысит 15,5 кДж/моль.

Таким образом, расчеты показывают, что однократное капельное высокоскоростное соударение не может обеспечить уровень выделения энергии, необходимый для диссоциации молекул воды. Так, механическая составляющая энергии в зоне соударения из табл. 2 с учетом двойного кавитационного удара при максимально достижимой скорости соударения $V_0 = 600$ м/с составит $E_{M1} + E_{M2} \approx 14$ кДж/моль. В этом случае совокупное значение максимальной энергии в зоне соударения, включающее механическую $E_{M2} \approx 14$ кДж/моль и термическую $E_T \approx 15{,}5$ кДж/моль составляющие, не превысит 30 кДж/моль, что не сопоставимо со значениями энергии активации, необходимой для диссоциации молекул воды с образованием атомарного или ионизированного водорода, приведенных в табл. 1. Однако такой результат оставляет открытым вопрос о происхождении пузырьковых треков, наблюдавшихся экспериментально (см. рис. 1). Для ответа необходимо определение химического состава пузырьков, выделяющихся из образцов в виде треков. Этому исследованию посвящен следующий раздел.

Химический анализ пузырьковых треков. Если пузырьки выделяющегося из образца газа принадлежат водороду, то водород, собранный по методике, приведенной на рис. 3, находится в микробюретке в молекулярном состоянии. Состояние газа (атомарное или молекулярное) может быть выявлено при спектральном анализе: атомарное состояние дает линейчатый спектр *излучения*, а молекулярное — полосатый. Если же спектральный анализ проводится в виде спектров *поглощения*, то практически не видна разница атомарного и молекулярного спектров при исследовании на монохроматорах: универсальных (типа УМ-2) или малогабаритных (типа МДР-23 или МДР-204).

При исследовании состава газа, собранного по указанной методике, получить его спектр *излучения* не представляется возможным, так как для этого необходимо его собрать, а затем перекачать в полость газоразрядной лампы, что не гарантирует чистоту пробы из-за возможного контакта с атмосферным воздухом. Поэтому собранный газ анализировался в монохроматоре по спектрам *поглощения* путем просвечивания колбы с пробой газа. Таким образом, выбранный метод анализа состава газа следует отнести к *молекулярному спектральному анализу*, который как раз и определяет молекулярный состав веществ по молекулярным спектрам поглощения, люминесценции или комбинационного рассеяния света. Для проведения такого анализа использовался монохроматор УМ-2, который может работать в качестве монохроматора и спектроскопа в спектральной области 380÷1000 нм. При работе с ним на оптическую ось прибора выводится параллельный пучок лучей определенного узкого интервала длин волн. Поворачивая призменный столик монохроматора с помощью барабана, на выходную щель проектируют различные спектральные участки.

В проведенном исследовании газовой пробы использовался визуальный метод наблюдения с помощью окуляра, который устанавливается вместо щели. При этом в поле зрения окуляра оказывается не одна линия (как за выходной щелью), а несколько (то есть фрагмент спектра). Для установки положения спектральной линии в плоскости выходной щели имеется индекс в виде иглы-указателя. Индекс наблюдается через окуляр. При визуальном наблюдении,

когда выходная щель заменяется насадкой со сменными окулярами, монохроматор УМ-2 превращается в спектроскоп постоянного отклонения.

Микробюретка с исследуемым образцом газа устанавливалась между выходным отверстием осветителя и входной щелью монохроматора. В работе использовался осветитель с галогенной лампой КГЛ-20, заключенной в корпус с зеркально-линзовым конденсором. Благодаря конденсору на выходе параллельный пучок излучения обеспечивает сплошной спектр в диапазоне 350–3500 нм.

Задачей проводимого спектрального исследования было определение состава собранного газа. Независимо от результата исследования спектральный анализ носил *качественный* характер, поскольку должен был подтвердить либо опровергнуть гипотезу о диссоциации капель воды при соударении с поверхностью металла на кислород и водород с последующей локализацией водорода в местах дефектов структуры и несплошностей металла. Поэтому при спектральном исследовании достаточно было выяснить, какой газ находится в микробюретке — водород или газовая смесь. Для этого монохроматор УМ-2 был переоборудован в спектроскоп постоянного отклонения. Полученное в монохроматоре изображение спектра поглощения собранной газовой пробы с окуляра напрямую фиксировалось на матрицу цифровой фотокамеры с разрешением 7,5 MPx. Наиболее типичное из полученных изображений представлено на рис. 7.

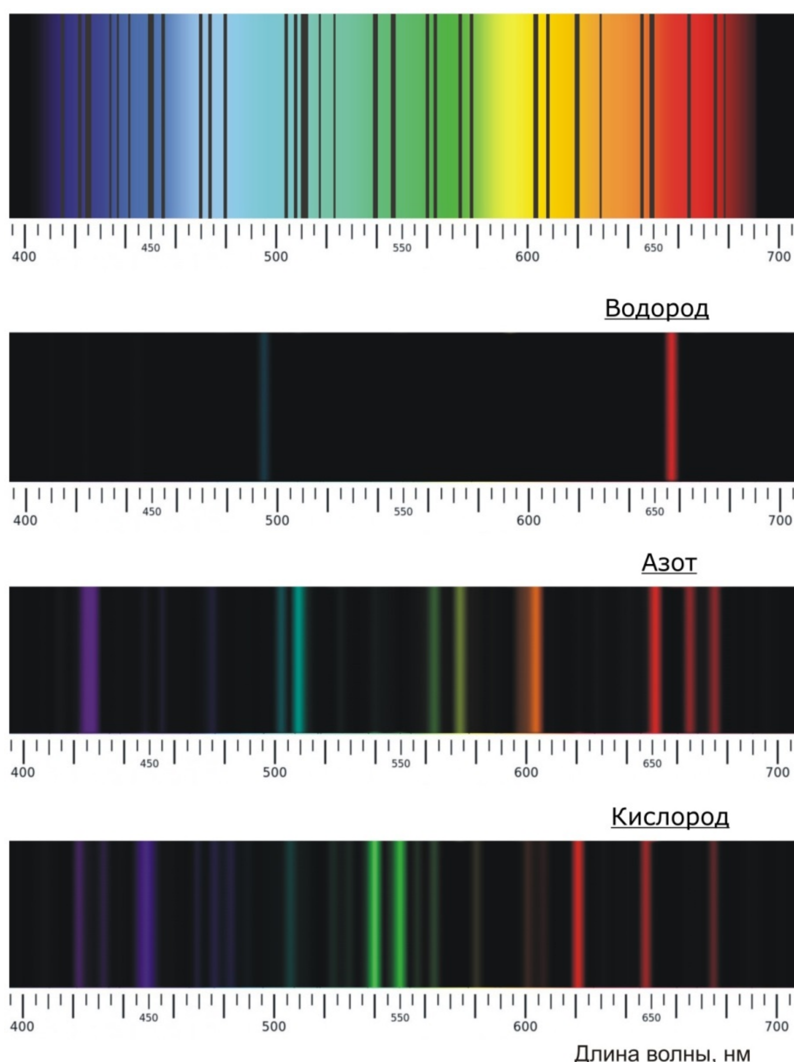


Рис. 7. Наиболее типичный спектр поглощения газовой пробы, полученной с образцов стали 20Х13 после стендовых испытаний на каплеударную эрозию (вверху) и спектры излучения некоторых элементов[1]

Fig. 7. Most typical gas test absorption spectrum obtained from samples of 20X13steel after bench testing on droplet impingement erosion (top), and emission spectra of some elements

Очевидно, что исследованные газовые пробы, имеющие спектр поглощения, приведенный на рис. 7, не могут быть чистым водородом, а представляют собой газовую смесь сложного состава. Сравнение спектров элементов, при-

[1]Изображения на рис. 7 получены в монохроматоре, который позволяет наблюдать только часть спектра, поэтому представленные изображение являются составными и выведены на *линейную шкалу* длин волн (игла-указатель на рисунке не показана).

веденных на рис. 7, показывает, что в газовой пробе присутствуют практически все линии высокой интенсивности азота и кислорода, а водородных линий поглощения в полученном спектре не обнаружено. Кроме того, исследованный газовый спектр содержит линии, не принадлежащие элементам, для сравнения показанным на рис. 7. Среди таких линий можно идентифицировать следующие. Наиболее широкая зона поглощения, имеющая длину волны 511 нм, так же, как и линии 523 и 578 нм, принадлежат парам воды [13, 14]. Характерный триплет 434–436–442 нм, так же, как и линии 415 и 470 нм, принадлежат аргону [11], который при небольших концентрациях в газовых смесях наиболее надежно идентифицируется в низковолновой (фиолетовой) области видимого спектра.

Таким образом, выполненный качественный спектральный анализ подтверждает результаты расчетов, из которых следует, что при рассматриваемых скоростях соударений водяных капель с поверхностью металлических образцов-мишеней не происходит диссоциация молекул воды с выделением чистого водорода. Полученные спектры поглощения не позволяют провести количественную оценку составляющих газовой смеси, однако ее качественный состав дает основания утверждать, что это обычный атмосферный воздух, насыщенный водяными парами. На это указывает доминирование в полученном спектре линий азота и кислорода, а также наличие небольших концентраций аргона. Возможно, среди линий, присутствующих в спектре газовой пробы и не принадлежащих указанным элементам, имеются линии углекислого газа (который всегда содержится в малых дозах в атмосферном воздухе). Однако надежно идентифицировать их с CO_2 при использованном методе качественного спектрального анализа не удается.

Дополнительно к проведенным исследованиям образцы газовой пробы были исследованы методом инфракрасной (ИК) спектрометрии. Целью ИК-исследования было подтверждение и уточнение результатов, полученных с помощью монохроматора УМ-2. Уточнение касалось присутствия в составе полученных газовых проб углекислого газа и паров воды. Исследование проводилось на ИК-спектрометре *IRAffinity*-1*S* и носило качественный характер. В приборе использованы:

— герметизированный интерферометр Майкельсона с автоматическим осушением,
— однолучевая оптическая система,
— высокотемпературный керамический источник ИК-излучения,
— детектор *DLATGS* и программное обеспечением *LabSolutions IR*.

Для исследования газов в ИК-спектрометре *IRAffinity*-1*S* используется специальная газовая кювета с фиксированной длиной оптического пути (5 см).

Инфракрасное тепловое излучение ослабляется при прохождении через газовую атмосферу вследствие поглощения и рассеяния молекулами газа. Хорошо известно [15, 16], что молекулы воды и углекислого газа, находясь в составе атмосферы, поглощают инфракрасное излучение в широких полосах волнового диапазона. Причем эти полосы находятся в различных волновых областях, что позволяет идентифицировать в атмосферной газовой смеси наличие H_2O и CO_2 по спектру пропускания — зависимости коэффициента пропускания T от длины волны λ или частоты ν (волнового числа) излучения.

На рис. 8 приведены спектры пропускания некоторых составляющих земной атмосферы. Наиболее широкая полоса пропускания с центром в λ = 6,3 мкм у водяного пара (рис. 8, *в*). Углекислый газ имеет значительно более узкую полосу пропускания с центром в λ = 2,7 мкм (рис. 8, *б*). Эти полосы сохраняют свое положение, когда H_2O и CO_2 входят в состав газовой смеси (рис. 8, *г*), что и позволяет выявлять их присутствие в атмосфере.

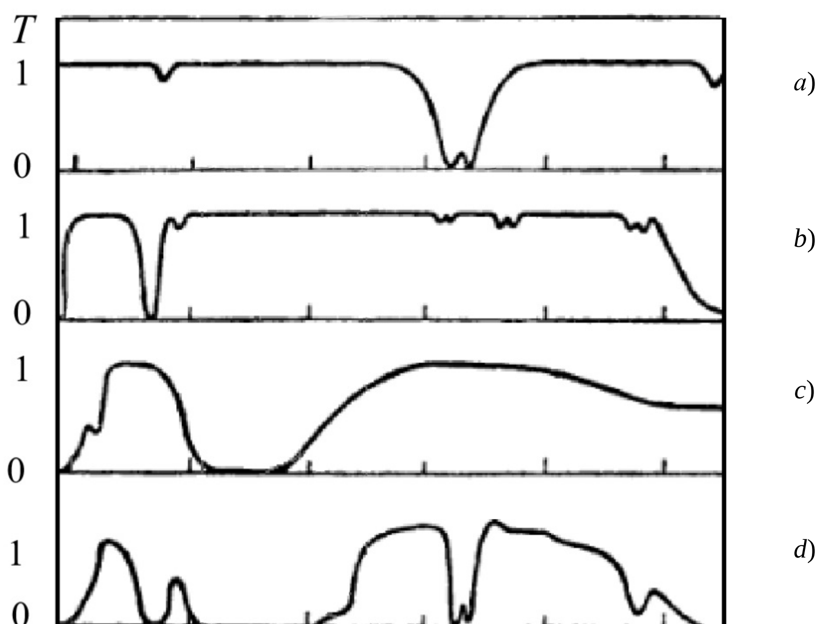


Рис. 8. Спектральное пропускание озона (*a*), углекислого газа (*b*), водяных паров (*c*) и земной атмосферы (*d*) [16]

Fig. 8. Spectral transmission of ozone (*a*), carbon dioxide (*b*), water steam (*c*), and earth atmosphere (*d*) [16]

На рис. 9 представлен спектр пропускания исследуемой газовой смеси с металлических образцов после эрозионных стендовых испытаний. Данные получены с помощью ИК-спектрометра *IRAffinity*-1*S*. На спектрограмме четко видны полосы пропускания с центрами в приведенных выше значениях длин волн (2700 и 6300 нм), что свидетельствует о наличии в газовой смеси углекислого газа и водяных паров.

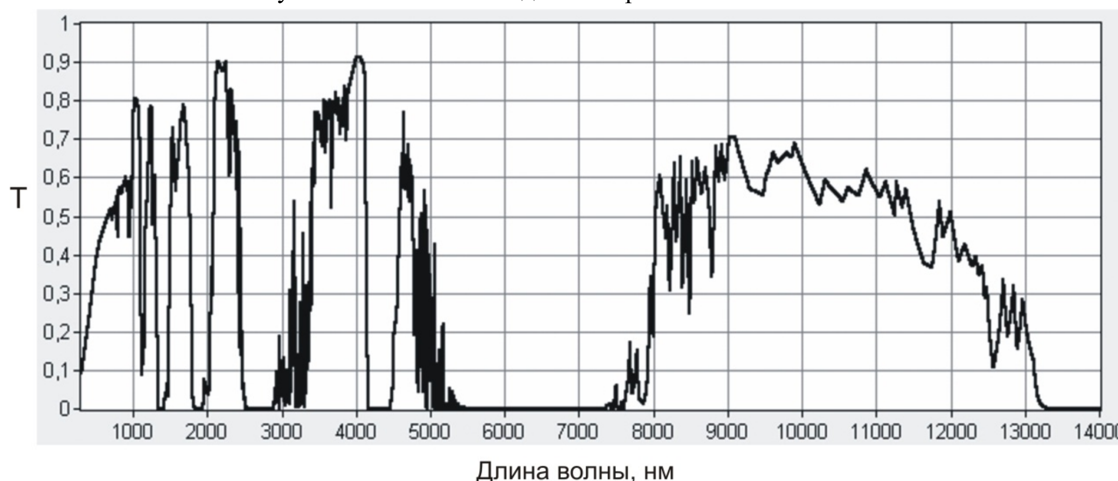


Рис. 9. Спектр пропускания газовой смеси, полученной с образцов стали 20Х13 после стендовых испытаний на каплеударную эрозию

Fig. 9. Transmission spectrum of gas mixture obtained from samples of 20X13 steel after droplet impingement erosion bench testing

В целом же общий вид спектра пропускания на рис. 9 типичен для влажной атмосферы.

Таким образом, анализ состава газа в пузырьковых треках, выполненный с помощью монохроматора УМ-2 и инфракрасного спектрометра *IRAffinity*-1*S*, дает идентичные результаты. Газ, выделяющийся в глицерине из образцов после стендовых испытаний на каплеударную эрозию (рис. 1), является атмосферным воздухом с повышенным содержанием водяного пара.

Заключение. Гипотеза о диссоциации молекул воды при высокоскоростном капельном соударении с образованием атомарного или ионизированного водорода в проведенных исследованиях не нашла ни аналитического (расчетного), ни экспериментального (спектрометрического) подтверждения. Учитывая полученный результат, появление пузырьковых треков при погружении в глицерин образцов, снятых с испытательного эрозионного стенда, можно объяснить следующим образом. Микропузырьки воздуха кавитационного происхождения остаются в весьма разветвленном рельефе поверхностей эрозионной канавки после стендовых испытаний, особенно в эрозионных свищевых каналах. Их характерной особенностью является насыщение воздуха водяным паром в процессе гидродинамической кавитации при соударении капли с металлической поверхностью. При погружении образца в глицерин происходит отрыв пузырьков от стенок металла, слияние, укрупнение и всплытие.

Полученный результат имеет важное значение для понимания физической природы каплеударной эрозии и предотвращения эрозионного износа изделий. Данные проведенных исследований позволяют упростить модель эрозионного разрушения и методику прогнозирования антиэрозионных материалов, исключив из рассмотрения водородную составляющую. Таким образом, износ при каплеударной эрозии имеет кавитационно-механический характер и может быть описан на базе усталостной модели [17–19].

Библиографический список

1. Varavka, V. N. Multilayered Nanocomposite Coatings for Anti-Erosive Protection. Chapter 5 / V. N. Varavka, O. V. Kudryakov, A. V. Ryzhenkov // Piezoelectrics and Nanomaterials: Fundamentals, Developments and Applications / ed. I. A. Parinov. — New-York : Nova Science Publishers, 2015. — P. 105–132.

2. Моделирование усталостной компоненты процесса деградации металлической поверхности в условиях воздействия двухфазного потока / В. Н. Варавка [и др.] // Интегрированные виброволновые технологии в машиностроении, металлообработке и других отраслях : сб. тр. Междунар. науч. симпоз. — Ростов-на-Дону : Изд. центр ДГТУ, 2015. — С. 325–330.

3. Особенности процессов деградации поверхности металлических материалов при жидкокапельном ударном воздействии / О. В. Кудряков [и др.] // Материалы и технологии XXI века : сб. статей XIV Междунар. науч.-техн. конф. — Пенза : Приволжский Дом знаний, 2016. — С. 27–31.

4. Матюшенко, В. Я. Износостойкость наводороженных металлов / В. Я. Матюшенко // Исследование водородного износа. — Москва : Наука, 1977. — С. 24–27.

5. Маргулис, М. А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях) / М. А. Маргулис. — Москва : Высшая школа, 1984. — 272 с.

6. Завилопуло, А. Н. Ионизация молекул азота, кислорода, воды и двуокиси углерода электронным ударом вблизи порога / А. Н. Завилопуло, Ф. Ф. Чипеев, О. Б. Шпеник // Журнал технической физики. — 2005. — Т. 50, вып. 4. — С. 402–407.

7. Международная база данных атомных и молекулярных констант NIST [Электронный ресурс] / U. S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America ; NIST Standard Reference Database. — Режим доступа: http://www.webbook.nist.gov (дата обращения: 15.01.16).

8. Чижов, А. В. Численное исследование высокоскоростного взаимодействия капли жидкости с преградой : автореф. дис ... канд. тех. наук / А. В. Чижов. — Санкт-Петербург : СПбГТУ, 1998. — 18 с.

9. Чижов, А. В. Высокоскоростной удар капли о преграду / А. В. Чижов, А. А. Шмидт // Журнал технической физики. — 2000. — Т. 70, вып. 12. — С. 18–26.

10. Computational study of High-speed liquid droplet impact / K. K. Haller [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2002. — Vol. 92, № 5. — P. 2821–2828.

11. Физические величины. Справочник / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — Москва : Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.

12. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд / пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. — Ленинград : Химия, 1982. — 592 с.

13. Сущинский, М. М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов / М. М. Сущинский. — Москва : Наука, 1969. — 300 с.

14. Демтредер, В. Лазерная спектроскопия: основные принципы и техника эксперимента / В. Демтредер ; пер. с англ. под ред. И. И. Собельмана. — Москва : Наука, 1985. — 608 с.

15. Бёккер, Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер ; пер. с нем. Л. Н. Казанцевой ; под ред. А. А. Пупышева, М. В. Поляковой. — Москва : Техносфера, 2009. — 528 с.

16. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия: основы, техника, аналитическое применение / А. Смит ; пер. с англ. Б. Н. Тарасевича ; под ред. А. А. Мальцева. — Москва : Мир, 1982. — 328 с.

17. Варавка, В. Н. Закономерности износа стали при воздействии дискретного водно-капельного потока. Часть 1. Начальная стадия каплеударной эрозии / В. Н. Варавка, О. В. Кудряков // Трение и износ. — 2015. — Т. 36, № 1. — С. 89–99.

18. Варавка, В. Н. Закономерности износа стали при воздействии дискретного водно-капельного потока. Часть 2. Стадия развитой каплеударной эрозии / В. Н. Варавка, О. В. Кудряков // Трение и износ. — 2015. — Т. 36, № 2. — С. 201–212.

19. Кудряков, О. В. Механизмы и закономерности деградации поверхности стали на стадиях развитой каплеударной эрозии / О. В. Кудряков, В. Н. Варавка // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2015. — № 2. — С. 100–112.

References

1. Varavka, V.N., Kudryakov, O.V., Ryzhenkov, A.V. Multilayered Nanocomposite Coatings for Anti-Erosive Protection. Chapter 5. Piezoelectrics and Nanomaterials: Fundamentals, Developments and Applications. I.A. Parinov, ed. New-York: Nova Science Publishers, 2015, pp. 105–132.

2. Varavka, V.N., et al. Modelirovanie ustalostnoy komponenty protsessa degradatsii metallicheskoy poverkhnosti v usloviyakh vozdeystviya dvukhfaznogo potoka. [Modeling of fatigue component of metal surface degradation process under conditions of two-phase flow.] Integrirovannye vibrovolnovye tekhnologii v mashinostroenii, metalloobrabotke i drugikh otraslyakh: sb. tr. Mezhdunar. nauch. simpoz. [Integrated vibro-wave technologies in machine building, metalworking and other industries: Proc. Int. Acad. Symposium.] Rostov-on-Don: DSTU Publ. Centre, 2015, pp. 325–330 (in Russian).

3. Kudryakov, O.V., et al. Osobennosti protsessov degradatsii poverkhnosti metallicheskikh materialov pri zhidkokapel'nom udarnom vozdeystvii. [Features of surface degradation of metallic material surfaces under liquid droplet impact.] Materialy i tekhnologii XXI veka: sb. statey KhIV Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf. [Materials and technologies of the XXI century: Proc. Int. Sci.-Tech. Conf.] Penza: Privolzhskiy Dom znaniy, 2016, pp. 27–31 (in Russian).

4. Matyushenko, V.Ya. Iznosostoykost' navodorozhennykh metallov. [Wear resistance of hydrogen-charged metals.] Issledovanie vodorodnogo iznosa. [Investigation of hydrogen wear.] Moscow: Nauka, 1977, pp. 24–27 (in Russian).

5. Margulis, M.A. Osnovy zvukokhimii (khimicheskie reaktsii v akusticheskikh polyakh). [Fundamentals of sound chemistry (chemical reactions in acoustic fields).] Moscow: Vysshaya shkola, 1984, 272 p. (in Russian).

6. Zavilopulo, A.N., Chipev, F.F., Shpenik, O.B. Ionizatsiya molekul azota, kisloroda, vody i dvuokisi ugleroda elektronnym udarom vblizi poroga. [Ionization of nitrogen, oxygen, water, and carbon dioxide molecules by near-threshold electron impact.] Technical Physics, 2005, vol. 50, iss. 4, pp. 402-407 (in Russian).

7. Mezhdunarodnaya baza dannykh atomnykh i molekulyarnykh konstant NIST. [NIST International database of atomic and molecular constants.] U. S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America; NIST Standard Reference Database. Available at: http://www.webbook.nist.gov (accessed: 15.01.16) (in Russian).

8. Chizhov, A.V. Chislennoe issledovanie vysokoskorostnogo vzaimodeystviya kapli zhidkosti s pregradoy : avtoref. dis ... kand. tekh. nauk. [Numerical investigation of high-speed of liquid drop – obstacle interaction: Cand.Sci. (Eng.) diss., author's abstract.] St. Petersburg: SPbGTU, 1998, 18 p. (in Russian).

9. Chizhov, A.V., Schmidt, A.A. Vysokoskorostnoy udar kapli o pregradu. [Impact of a high-velocity drop on an obstacle.] Technical Physics, 2000, vol. 45, iss. 12, pp. 1529-1537 (in Russian).

10. Haller, K.K., et al. Computational study of high-speed liquid droplet impact. Journal of Applied Physics, 2002, vol. 92, no. 5, pp. 2821–2828.

11. Grigoryev, I.S., Meylikhov, E.Z., eds. Fizicheskie velichiny. Spravochnik. [Physical Quantities. Reference book.] Moscow: Energoatomizdat, 1991, 1232 p. (in Russian).

12. Rid, R., J.M. Prausnitz, Sherwood, T. Svoystva gazov i zhidkostey. Spravochnoe posobie. [The properties of gases and liquids. Handbook.] Sokolov, B.I., ed. Trans. from Engl. Leningrad: Khimiya, 1982, 592 p. (in Russian).

13. Sushchinskiy, M.M. Spektry kombinatsionnogo rasseyaniya molekul i kristallov. [Spectra of Raman scattering of molecules and crystals.]. Moscow: Nauka, 1969, 300 p. (in Russian).

14. Demtroder, W. Lazernaya spektroskopiya: osnovnye printsipy i tekhnika eksperimenta. [Laser spectroscopy: basic principles and experimental technique.] Sobelman, I.I., ed., Trans. from Engl. Moscow: Nauka, 1985, 608 p. (in Russian).

15. Becker, J. Spektroskopiya. [Spectroscopy.] Kazantseva, L.N., Trans. from German; Pupysheva, A.A., Polyakova, M.V., eds. Moscow: Tekhnosfera, 2009, 528 p. (in Russian).

16. Smith, A. Prikladnaya IK-spektroskopiya: osnovy, tekhnika, analiticheskoe primenenie. [Applied IR-spectroscopy: basics, technique, and analytical application.] Tarasevich, B.N., Trans. from Engl.; Maltsev, A.A., ed. Moscow: Mir, 1982, 328 p. (in Russian).

17. Varavka, V.N., Kudryakov, O.V. Zakonomernosti iznosa stali pri vozdeystvii diskretnogo vodno-kapel'nogo potoka. Chast' 1. Nachal'naya stadiya kapleudarnoy erozii. [Regularities of steel wear under the impact of discreet water-droplet stream. Part I: Initial stage of droplet-impingement erosion.] Journal of Friction and Wear, 2015. — vol. 36, iss. 1, pp. 71–79 (in Russian).

18. Varavka, V.N., Kudryakov, O.V. Zakonomernosti iznosa stali pri vozdeystvii diskretnogo vodno-kapel'nogo potoka. Chast' 2. Stadiya razvitoy kapleudarnoy erozii. [Regularities of steel wear under the impact of discreet water-droplet stream. Part II: Stage of the developed droplet-impingement erosion.] Journal of Friction and Wear, 2015, vol. 36, iss. 2, pp. 153-162 (in Russian).

19. Kudryakov, O.V., Varavka, V.N. Mekhanizmy i zakonomernosti degradatsii poverkhnosti stali na stadiyakh razvitoy kapleudarnoy erozii. [Mechanisms and laws of steel surface degradation during the stages of developed droplet erosion.] J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2015, vol. 9, iss. 1, pp. 203–214 (in Russian).

Поступила в редакцию 07.02.2017
Сдана в редакцию 07.02.201
Запланирована в номер 05.04.2017

Received 07.02.2017
Submitted 07.02.2017
Scheduled in the issue 05.04.2017

Об авторах:

Кудряков Олег Вячеславович
профессор кафедры «Физическое и прикладное материаловедение», главный научный сотрудник НОЦ «Материалы» Донского государственного технического университета (РФ, 344000, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), доктор технических наук, профессор,
ORCID: http://orcid.org/0000-0002-1462-4389

Authors:

Kudryakov, Oleg V.
Senior Research Scholar of REC "Materials", professor of the Material Physics and Applied Hylology Department, Don State Technical University (RF, 344000, Rostov-on-Don, Gagarin sq., 1), Dr.Sci. (Eng.), professor,
ORCID: http://orcid.org/0000-0002-1462-4389
kudryakov@mail.ru

kudryakov@mail.ru

Варавка Валерий Николаевич,
профессор кафедры «Физическое и прикладное материаловедение», руководитель НОЦ «Материалы» Донского государственного технического университета (РФ, 344000, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), доктор технических наук, доцент,
ORCID : http://orcid.org/0000-0003-4703-7372
varavkavn@gmail.com

Varavka, Valery N.,
Head of REC “Materials”, professor of the Material Physics and Applied Hylology Department, Don State Technical University (RF, 344000, Rostov-on-Don, Gagarin sq., 1), Dr.Sci. (Eng.), professor,
ORCID : http://orcid.org/0000-0003-4703-7372
varavkavn@gmail.com

Ирха Владимир Александрович,
старший преподаватель кафедры физики Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова (РФ, 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132),
ORCID : http://orcid.org/0000-0002-6474-8240
v-irx@rambler.ru

Irkha, Vladimir A.,
senior lecturer of the Physics Department, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), (RF, 346428, Rostov Region, Novocherkassk, Prosveshcheniya St., 132),
ORCID : http://orcid.org/0000-0002-6474-8240
v-irx@rambler.ru

Моисеева Ирина Викторовна,
соискатель кафедры «Физическое и прикладное материаловедение» Донского государственного технического университета (РФ, 344000, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1),
ORCID : http://orcid.org/0000-0001-7286-157X
irisena@mail.ru

Moiseeva, Irina V.,
applicant from the Material Physics and Applied Hylology Department, Don State Technical University (RF, 344000, Rostov-on-Don, Gagarin sq., 1),
ORCID : http://orcid.org/0000-0001-7286-157X
irisena@mail.ru